

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003971369

WPI Acc No: 1984-116913/\*198419\*

XRAM Acc No: C84-049317

XRPX Acc No: N84-086313

Toner mfr. for developing electrostatic latent image - by dispersing hydrophobic positively charged silica powder, resin monomer and initiator in medium contg. negatively charged silica powder

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59053856	A	19840328	JP 82164574	A	19820921	198419 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82164574 A 19820921

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 59053856	A	14			
-------------	---	----	--	--	--

Abstract (Basic): JP 59053856 A

Toner materials contain hydrophobic, positively charged silica fine powder, a synthetic resin monomer and a polymerisation initiator. These materials are dispersed in a medium which contains hydrophilic, negatively charged silica fine powder and which is hardly compatible with the above monomer. Then, suspension polymerisation is carried out.

The pref. ratio of the hydrophobic, positively charged silica fine powder and the monomer is 50 wt% or less, more pref. 10-0.1 wt%: 100 wt%. That of the hydrophilic, negatively charged silica fine powder and the monomer is 10 wt% or less, more pref. 5-0.1 wt%: 100 wt%.

The invention produces new, negatively charged toner for developing electrostatic latent images. Grain size distribution is narrow and toners produced have proper grain size and good fluidness, and furthermore, produces high quality images.

0/0

Title Terms: TONER; MANUFACTURE; DEVELOP; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE; DISPERSE; HYDROPHOBIC; POSITIVE; CHARGE; SILICA; POWDER; RESIN; MONOMER; INITIATE; MEDIUM; CONTAIN; NEGATIVE; CHARGE; SILICA; POWDER

Derwent Class: A89; G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B05; A12-L05C; G06-G05

Plasdoc Codes (KS): 0008 0231 2066 2083 2106 2557 2572 2651 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 031 04- 347 393 512 532 536 575 592 593 658 659 679 691 725



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-53856  
 ⑫ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和59年(1984)3月28日  
 G 03 G 9/08

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 14 頁)

④トナーの製造方法

⑤特 願 昭57-164574  
 ⑥出 願 昭57(1982)9月21日  
 ⑦発明者 高木誠一  
 東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号キヤノン株式会社内

⑧発明者 兵主善彦

東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号キヤノン株式会社内  
 ⑨出願人 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3-30-2  
 ⑩代理人 弁理士 丸島儀一

明細書

1. 発明の名称  
トナーの製造方法
2. 独創性の範囲  
純水性正荷電性シリカ微粉末と合成樹脂单量体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、純水性負荷電性シリカ微粉末を含有し、前記单量体とはほとんど相容しない分散媒中に分散させて懸濁混合する工程を有するトナーの製造方法。
3. 発明の詳細な説明  
本発明は、静電荷導体を現像する為のトナーの製造方法に関するもの。  
従来、トナーは一般に熱可塑性樹脂中に着色剤、その他の添加剤を摺摻混合し、均一に分散した後、微細化装置、分散機により、所望の粒度を有するトナーを製造してきた。との製造法はかなり優れたトナーを実現し得るがある程の利点があるが、トナー用材料の調節範囲にある程の制限がある。たとえば樹脂材料分散体が充分に細く、経済的に可能な製造速度で得

易得し得るものでなくてはならない。この要求から樹脂材料分散体が充分に細く、実際に高濃度で微粉砕する場合に微粉砕によつて広い粒径範囲が形成されやすく、比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。さらにこのように高濃度の材料は、複合機において現像用に使用する際、所として、さらに微粉砕されし、粉化を受ける。トナーの他の必要条件には、貯蔵時に安定であること、揮発しないこと、現像用に適した摩擦帶電性を有していること、優れた導電性を形成すること、照光体表面などを汚染しないこと、適当な燃点着火性を有することである。これらの必要条件はこのトナー製造法にさせられた付加的条件と組合せられる。

従来の方法によつて得られる静水荷電導体用トナーは、軽荷電の欠点を克服したものである。しかし、既存工法はまだで販売しないために燃点は必須でなく、球形であるために燃点性は得られ、そのため摩擦帶電が難いである。またに静

介を適当にコントロールすること、あるいは架橋剤などを使うことによつて熱定着特性の優れたトナーを得ることができる。

しかしながら、合一のない安定に懸念した上で混合を行うこと、また、混合によつて均一な粒度分布を有する微細な混合粒子を得ることは、技術的にむずかしい。そこで混合性单體系を水中で懸濁混合するに除し、混合の進行にともない混合粒子の合一を防ぐために懸濁安定剤を使用する。一般に安定剤として用いられているものは、水溶性高分子と難溶性の微粉末状の無機化合物に大別され、前者にはセラチン、ゼラチン、ポリビニルアルコール等があり後者には  $BaSO_4$ 、 $CaSO_4$ 、 $BaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $CaCO_3$  のどとき性懸濁剤、タルク、粘土、珪酸、珪藻土のどとき、無機高分子、金属酸化物の粉末がある。

懸濁混合は前記安定剤の選択の他に搅拌が大切な条件であり、粒子の大きさ、及び混合の安定性がこれによつて決定される。低速搅拌では

増すために  $NaCl$ 、 $Na_2SO_4$  をどの電解質を添加する方法等が採られている。

しかしながらこれらの方針においても、トナーとして満足する粒度、すなわち個数平均径10 ル~20 ル位の微細な粒子を得ることはむずかしい。それは、結局、合一を防ぐ方法がじゅうぶんではないからである。また、混合性单體と無機質分散剤との組み合せにおいて、カチオン性混合性单體又は難水溶性有機アミン化合物の添加により混合性单體粒子の界面がカチオンに、又は、アニオン性混合性单體の添加によりアニオンに帶電している。

一方無機質分散剤は混合性单體粒子と反対の帯電を有し、このため、混合性单體粒子の表面をイオン的を強固な結合により完全に均一に被覆して合一を防ぎ、個数平均径が10~20 ル位の微粒子を得る方法が提案されている。

この方法は無機質分散剤に、アミオン性としてシリカゲルシリカ( $SiO_2$ )、ジントナイト( $SiO_2$ ・ $Al_2O_3$ )などを用い、カチオン性として酸化アル

ミニ化を起し混合粒子が得られない。一方高速搅拌では小さな粒子径の混合粒子が得られるが、搅拌装置への液体の流入のため液量がラジカルの止作用をもつて混合粒子の低下及び混合度の低下が認められる。

これに開港して、液比(混合性单體:水の比)の開港があり、通常は1:5~1:8の範囲であり、水が少くモノマー量が多くなるとゲル化して失敗し易い。又似して、粒度分布の幅が広い。

一方、粉末の懸濁混合方法によつては、工場的に30ル以下の中合粒子を得るのは非常に困難であつた。即ちこれらは混合の進行にともない混合粒子の粘度がしだいに増すと、粒子は粘着力を増し、搅拌しても粒子同志の合一を防ぐことができず、粒子径が大きくなつたりゲル化を起こす。この現象を防ぐために安定剤の他に補助剤が用いられる。難溶性の粘度を増して粒子の合一を防ぐためグリコール、グリセリンなどを添加する方法、水と粒子間の界面張力を

増すために  $Al_2O_3$ などを用いる。そしてこれらが最終的に得られるトナー微粒子の表面を完全におおつてゐるのである。ところが、トナーとして満足するためには、摩擦器皿などにより負あるいは正に過度の荷電をしなければならない。

コロイダルシリカは、それ自体強く負に帯電するため、負帯電のトナーを得ることができ。しかし酸化アルミニ( $Al_2O_3$ )は、水中では、かなり強く正帯電となるが、乾燥してトナーとして用ると、正帯電はひじょうに小さく、実用上問題であつた。

そこで本発明の目的は、かかる懸濁混合によるトナーにおいて、かかる欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、負性電性の表現なる静電荷導電用トナーを提供するものである。

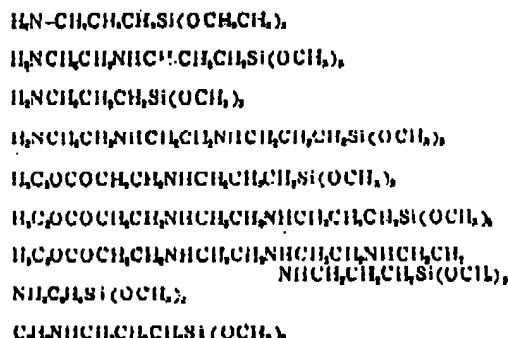
さらに本発明は、粒度分布がせまく、適当な粒度をもつトナーの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、運動性が良く、搅拌作のト

これらの地域画像現用トナーを提供するものである。

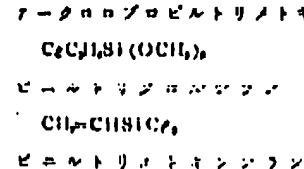
その特徴とするところは、疏水性正帶電性シリカ微粉末と合成樹脂単量体と單合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帶電性シリカ微粉末を含有し、前記単量体とはとんど相溶しない分散媒中に分散させて瞬間凝合する工程を有するトナーの製造方法にある。

すをわら、親水性正帶電性シリカ微粉末は、単量体系中に分散させると容易に分散し、分散媒中にかかる斥離体系を崩壊しても、まつたく、分散媒中には出てこない。そこでかかる分散媒中に親水性負帶電性シリカ微粉末を分散させておくと、懸滴粒子界面の親水性正帶電性シリカ微粉末と、分散媒中の親水性負帶電性シリカ微粉末が静電気の引力により結合し、懸滴粒子表面に親水性負帶電性シリカ微粉末が強固に均一に被覆する。そのため懸滴粒子の合一が防げられ、粒度分布のせまい、微細な粒子が容易に得られる。



或いはポリアミノアルキルトリアルコキシランなどが挙げられ、これらは上記また以上2種以上の混合系で用いてもよい。

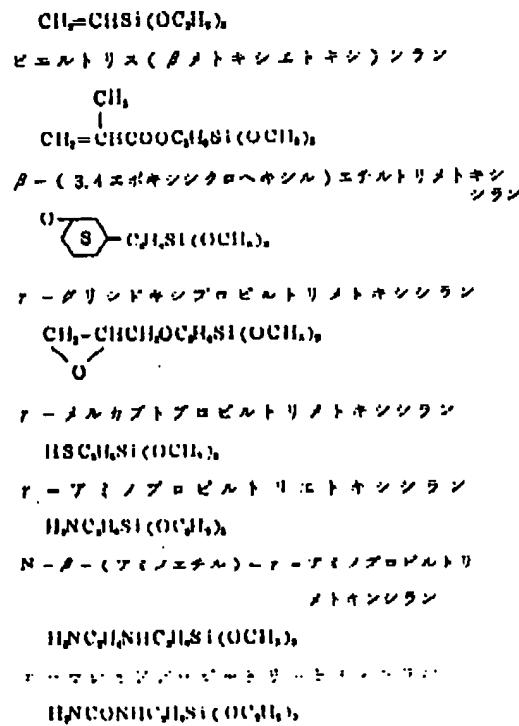
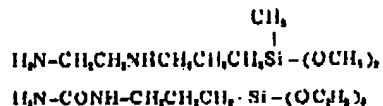
蘸水化粧面処理剤として、例えばシラン系カソプリング剤、サテン系カソプリング剤などがある。具体的には次のようなものである。



このようにして得られたデータは筋肉性が良く、柔軟性が均一で、剛性も良好である。

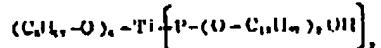
無機体粉末に含有する親水性正帶電性シリカ微粉末は単體体 100 倍量部に対して 50 倍量部以下が好ましく、10 ~ 0.1 倍量部がより好ましい。又、分散液中に含有する親水性負帶電性シリカ微粉末は、単體体 100 倍量部に対して 10 倍量部以下が好ましく、5 ~ 0.1 倍量部がより好ましい。

本発明に用いられるシリカ酸粉末は、一般的な正荷電性表面処理剤と酸水化表面処理剤を任意に使うことができる。正荷電性表面処理剤として例えば、一般式  $XmSiYn$  で表わされるものがある。ここで X はアルコキシ基またはクロル原子。m : 1 又は 2 又は 3。Y は 1 個～3 個アミノ基を有する炭化水素基。n : 3 又は 2 又は 1。具体的には次のようなものがある。

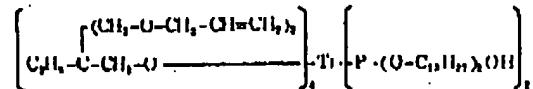


特開昭59- 53856(4)

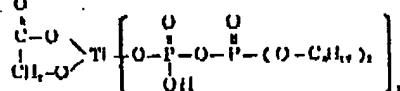
テトラオクチルビス(ジトリデシルホスフアイト)チタネート



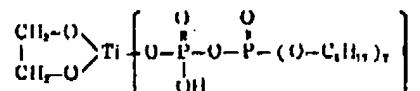
テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブナル)ビス(ジトリデシル)ホスフアイトチタネート



ビス(ジオクチルバイロホスフエート)オキシアヒテートチタネート



ビス(ジオクチルバイロホスフエート)エチレンチタネート



シリカ微粉末の処理方法としては、一般的な方法で良い。例えばシリカ微粉末を塊状しておき、

これに処理剤の溶液を少しづつ加えて処理することができる。また、気相中で、シリカ微粉末に処理剤もしくはその溶液を氧化して吹きつけるなどの方法がある。

処理剤は、正荷電性表面処理剤を処理してから新めて酸水化表面処理剤を処理しても良いし、適当な割合で両表面処理剤を混合して同時に処理しても良い。また、数種の処理剤を用いても良い。

本発明に用いる親水性負荷電性シリカ微粉末としては、一般的なものが用いられるが、例えば、アエロゾル#130、#200、#300、#380(日本アエロゾル社)を用いることができる。

本発明では、アニオン性高分子化合物を同時に用いても良い。

本発明に用いられるアニオン性高分子化合物としては次のようなものがある。2-アクリルアミド-2-メタクリル酸-2-アクリル酸、2-メタクリルアクリルアミド、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチ

ル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシン、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロアルフルフィル、アシソドホスーオキシエチルメタクリレート、がある。

但し、これらの物質は重合性低分子化合物中に共存する必要性は本発明に水溶性有機アミン類は使用することができない。しかしイオン性高分子化合物は水溶性であつても東京の進行にともない共重合することにより重合体粒子の一部となり水相に存在することができない。

本発明において用いられる消泡剤分散剤、例えば、いずれか過酸化安息香酸、鋼支柱ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルハイドロプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸の上記それらの塩、アンブン、カムアルギン酸は、セイシ、カ

ゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、硫酸バ  
リウム、ペントナイト、水酸化アルミニウム、  
水酸化第2炭、水酸化チタン、水酸化トリウム  
等を水性相に包含させて使用できる。この安定  
化剤は焼成相中で安定化する量、好ましくは約  
0.1~1.0重量%の範囲内である。

又、前記無機分散剤の微細な分散のために  
0.001~0.1重量%の範囲内の界面活性剤を  
使用することもよい。これは上記分散安定化剤  
の所開の作用を促進するためのものであり、そ  
の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン  
酸ナトリウム、アトフブシル硫酸ナトリウム、  
ベンタデシル硫酸ナトリウム、オクタル硫酸ナ  
トリウム、アリルーアルキルポリエーテルス  
ルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、  
ラウリン酸ナトリウム、カブリン酸ナトリウム、  
カブリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、  
ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、  
3,3'-ジスルホンジフェニル尿素-4,4'-ジア  
ゾ-2-スアミノ-8-ナフトール-1-オースル

キサイド、ラウロイルバーオキサイド等を使用してモノマーの複合を行わせることができる。一般的にはモノマーの重合の約 0.5~5% の開始剤で十分である。

重合温度は通常 50°C ~ 120°C であるが、  
低温の方が均一な場合が行なわれるようになる。

モノマーとしては本発明において、トナーの複合化粒子を複るための複合性单體の単体鋼としては、ローマ不飽和单體としては、例えばステレン、ローマチルステレン、ミーチルステレン、ローマチルステレン、ローエチルステレン、2,4-ジメチルステレン、ローカーボチルステレン、ローカーヘキシルステレン、ローカーオクチルステレン、ローカーノエカルステレン、カーボーデシルステレン、ロードデシルステレン、ローメトキシステレン、ローアエニルステレン、ローグロカルステレン、ローマイクロカルステレン等のステレンを上記その轉導体が単位され、その中でもステレン单體が最も好ましい。竹の

ホン酸ナトリウム、オルトーカルボキシベンゾン、  
シーアゾーカルボキシベンゾン、2,2'-、5,5'-テ  
トラメチル-2トリフォニルメタノン-4,4'-ジア  
ゾ-ビス-2-メチル-4-アセトキシスルホン酸ナト  
リウム、その他のを挙げることができる。

又、水化高分子のモノマーは水中で乳化反応を同時にかこし、できた懸濁液を小さな乳化反応粒子で構成するので水解性の抑制剤、例えば余用塩酸を加えて水相での乳化反応を防ぐともよい。又、媒質の粘度をまして粒子の合一を防ぐために、水にグリセリン、グリコールなどを添加することともよい。又、易溶性モノマーの水への溶解度減少のために  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、などの塩類を用いることも可能である。

電着開始剤としてはいすれか適当な電着開始剤、例えはアソビスイソブチロニトリル(ANBN)、ベンゾイルペニオキサイド、メチルエチルケトンペニオキサイド、イソブロビルペニオキシカーボネート、キニメンハイドロペニオキサイド、2,4-ジクロリルベンゾイルペニオ

ビニル系単量体として、例えばエチレン、ブロモレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビーリグン、塩化ビニル、非塩化ビニルなど、ハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、ブロビオノ酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、脂肪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸リーオクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、2-クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ローブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸リーオクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸アセチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル。

メチルなどのオーナーテレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソブロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルイソドール、N-ビニルビロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類などを挙げることができる。

本発明に係る重合体は重合に際して架橋剤を併用させて重合し架橋重合体としてもよい。好ましく用いられる架橋剤としては主に重合性の二重結合を二個以上有する化合物であり、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンおよびこれらの誘導体の上を芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ト

リエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、1-メチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどの如きジエチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアミン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフイド、ジビニルスルホンなどの全てのジビニル化合物および3以上のビニル基を持つ化合物等が単独または混合物として選ばれる。さらにまた、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブロビレングリコール、1,3-ブロビレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,4-ビス(トドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシブロビレン化ビスフェノールAなどの二重のアルコール類；マレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シ

トロコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソノクタル酸、ラシブタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、バハク酸、アクリシン酸、セバチエン酸、マロン酸、これらの無水物またはこれらの無水アルコールとのエステルなどの二重基酸類およびその誘導体；グリセリン、トリノチロールプロパン、ベンタエリスリトールなどの3個以上のアルコール類およびトリメリット酸、ビロメリット酸などの3個以上のカルボン酸類が架橋剤として本発明に用いられる。

かかる架橋剤の単量体への添加量0.005～2.0質量%、好ましくは0.1～5質量%の範囲が選ばれる。この添加量が多すぎると不溶融となりトナーとして溶解性が失われやすくなる。また少なすぎるとトナーの特性である耐久性、保存性、耐摩擦性等の特性が付与しにくくなり、特に熱ロール定着方式の複合機器において電荷リミッタ合体のみで見分する極太粒子がその効果としてトナー自身の性質により定着時のオフセット現象を防止するという作用効果を発しにくくなる。

トナーに用いられる顔色剤としては、一般に知られている顔色剤を用いることができる。さらにカーボンブラック、油性体も用いることができる。特に油性体としてはマグネタイトが好ましく、表面処理したものも良い。

本発明は重合開始剤、顔色剤、樹脂体、及び添加剤を均一に溶解、又は分散せしめた樹脂体系を、離脱安定剤を含有する水相すなわち連続相中に通常の顔色剤又はホセモキサー、ホセジナイザ等により分散せしめる。好ましくは樹脂体系液滴が、原則のトナー粒子のサイズ、一般に30μ以下の大ささを有する様に複合速度、時間を調整し、その後は分散安定剤の作用によりはその状態が維持される様、複合を粒子の沈降が防止される程度に行なえばよい。重合温度は50℃以上、一般的には70℃～90℃の範囲が適宜と示すことができる。複合粒子は、生成したトナー粒子を洗浄、固め、デカンテーション、遠心等の如き適当な方法により回収し、收

特開昭59- 53850 (7)

ターで分散し、70℃に保つた后に、TKホモミキサーの搅拌下に上記スラリーを投入し、4000 rpmで30分間搅拌した。その後この反応混合液をパドル式搅拌で搅拌し、重合を完結させた。水洗、沪過乾燥し、粒度平均径1.02μ、粒度分布で6.35μ以下21%、体積分布で、2.02μ以上3% (コールターカウンター、100カバーナー使用)を得た。

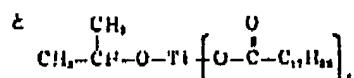
このトナーを200/300の成粉キャリアと10%で混合、プロウオフ法で、トリボを削減した結果、-5.6 μC/gを得た。さらに、このトナーを二成分規律剤とし、NP-5000で規律したところ良好な耐候を得ることができた。

【実施例2】

ステレン	200g
疏水性正帶電性シリカ微粉末	2%
アゾビスイソブチロニトリル	4%
Lionel Blue KL	10%

(東洋インキ社製)

をTKホモミキサー (特殊工機製) の如き高剪断力混合装置を用いた容器の中で約10分間一様に混合した。疏水性正帶電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を

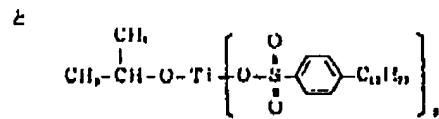


で処理して得られたものである。その間、温度は約55℃に昇温した。この時間で上記両料はステレンモノマー中に均一に分散した。

2%のアエロジルモ300 (日本アエロジル社製) 微粉末を600gの水に上記TKホモミキ

を実施例1と同様の操作で混合・混合した。

疏水性正帶電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理して得られたものである。又、疏水性負帶電性シリカ微粉末には、アエロジルモ20% (日本アエロジル社製) を用いた。水洗、沪過乾燥した結果、粒度平均径0.5μ、粒度分布で6.35μ以下19%、体積分布で2.02μ以上3% (コールターカウンター、100カバーナー使用)を得た。

このトナーを200/300成粉キャリアと10%で混合プロウオフ法によりトリボを削減した結果、-5.6 μC/gを得た。さらにこのトナーを二成分規律剤とし、NP-5000で規律したところ良好な耐候を得ることができた。

【実施例2】

ステレン	200g
疏水性正帶電性シリカ微粉末	1%
2-2-アゾビス-(2,4-ジメチル ペレロニトリル)	4%
Paelogen Blue L-7040	15%

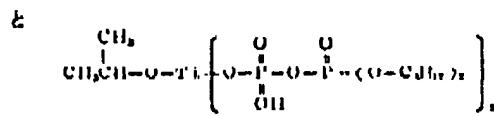
(BASF社製)

【実施例3】

ステレン	180g
疏水性正帶電性シリカ微粉末	2%
ローブナルメタクリレート	20%
過酸化ベンゾイル	3%
BL-270 (テタン工場剤)	100%

を実施例1と同様の操作で混合・混合した。

疏水性正帶電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理したものであり、分散液中に含有された疏水性負帶電性シリカ微粉末はアエロジルモ20% (日本アエロジル社製) である。水洗、沪過乾燥した結果、粒度平均径0.5μ、粒度分布で6.35μ以下21%、体積分布で、2.02μ以上2% (コールターカウンター、100カバーナー使用)を得た。

特許出願人 (姓名)

昭和58年11月22日

特許出願人 岩橋和太郎

パートナー 100% 持分) を得た。

このトナーを 200/300 粒径 キヤノンと 1.0  
kg で温水プロトオフ法で測定した結果 -5.5  
kg/g を得た。さらにこのトナーを NP-20.0 J  
によって処理したところ、良好な処理を得ること  
ができた。

出願人 キヤノン株式会社  
代理人 丸山 勝一

## 1. 事件の表示

昭和57年 特許第164574号

## 2. 免明の名稱

トナーの製造方法

## 3. 極正をする者

出明との關係 特許出願人  
住所 富京都大田区下丸子3-30-2  
名称 (400) キヤノン株式会社  
代表者 岩橋和太郎

## 4. 代理人

所属 宇148 富京都大田区下丸子3-30-2  
キヤノン株式会社内 (電話758-2111)  
氏名 (6987) 助理士 丸山 勝一

特許出願人

## 5. 極正の対象

男 女

## 6. 極正の内容

明細書全文を別紙のとおり極正する。

## 明細書

## 1. 免明の名稱

トナーの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

極水性正電性シリカ微粉末と合成樹脂樹脂  
と重合開始剤とを含有するトナー材料を、極水性  
負電性シリカ微粉末を含有し、前述の母体とは  
ほとんど相容しない分散剤中に分散させて離島重合  
する工程を有するトナーの製造方法。

## 3. 免明の詳細な説明

本免明は、静電荷除去を規制するためのトナー  
とその製造方法に関する。

従来、トナーは、一般に熱可塑性樹脂中に着色  
剤、その顎添加剤を複数配合し、均一に分散した  
後、均一して、微粉状態、分散剤により、均一  
の粒度を有するトナーを製造してきた。

この製造法はかなり複雑なトナーを製造し得る  
が、トナーの粒度の最終管理はかなり難しくなる。

したがち、特殊方法を用いて得られるトナー

は、粉けされやすくなるために、その材料がある程度脆性をもっていなくてはならない。しかし、あまりにも脆性の高いものは、微粉化され過ぎてしまい、適切な粒度分布のトナーを得るために粉砕をカットしなくてはならず、そのためコストアップにつながる。また、複写機の現像器の中で、さらに微粉化されてしまう構造もある。また、熱定着性を改善するために低融点の材料を用いたり、耐力強化性の材料を用いた場合、耐研耗性、あるいは充填装置の中で融着現象を生じ、造粒ができない場合が生ずる。

トナーの他の必要条件は、現像に適した摩擦電荷特性を有すること、優れた擦を形成すること、放電して性質の変化がなく、脱離(ブロッキングなど)しないこと、適当な熱あるいは固定着特性を有すること、感光体表面などを汚染しないこと、などがあげられる。

既開発によって得られる静电荷捺現像用トナーは、粉砕法の欠点を克服したものである。すなわち、粉砕工程をまるで介さないために脆性は

化には分散剤の選択と現像条件が重要である。低速機では大きな粒子しか得られず、一方高速機では小さな粒子が得られるが、空気の露入による重合度の低下及び重合収率の低下が認められる。また、このような高速機においても重合の進行にともなって重合体の粘度がしだいに増して、粒子の粘着し易い重合中期には粒子の合体を助けることができず大きな粒子となる。このような合体を防ぐために  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等の電解質を加えて界面張力を増す方法、グリコール、グリセリン等を加えて分散剤の粘度を増す方法等が採られているが、工業的には 30  $\mu$  以下の粒子を得るのは困難であった。つまり、トナーとして供給する条件、すなわち分散半径 10  $\mu$  ~ 20  $\mu$  程度の微細な粒子を得ることはむずかしい。それは、結局、合体を防ぐ方法が充分ではないからである。そこで、重合体単体と無機質分散剤との組み合いで防ぐこと、カチオン性高分子等は粒子表面に正電荷アミン化物の添加により重合体単体粒子の表面がカチオン化され、又は、アニオン性高分子

必要でなく、機器で粉砕性に慣れ、そのためには粉砕電が均一である。さらに重合を適当にコントロールすること、あるいは潤滑剤などを使うことによって定着性の優れたトナーを得ることができる。

しかしながら、合体のない安定に懸濁した系で重合を行うこと、また、重合によって均一な粒度分布を有する微細な重合体粒子を得ることは、技術的にむずかしい。そこで重合性高分子を水小で懸濁重合するに際し、重合の進行にともない重合体粒子の合体を防ぐために懸濁安定剤を使用する。

一般に安定剤として用いられているものは、水溶性高分子と難溶性の微細末状の無機化合物に大別され、前者にはゼンチアン、鞣粉、ポリビニルアルコール等があり、後者には  $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  のどとき質高分子、タルク、粘土、甘草、甘草土のごとき、無機高分子、金属性化合物の粉末がある。

既開発において、粒子の大きさ、重合の安定

性単体の倍加によりアニオンに帶電している。

一方無機質分散剤は重合性単体粒子と反対の荷電を有し、このため、重合性単体粒子の表面をイオン的な強固な結合により完全に均一に被覆して合体を防ぎ、個々平均径が 1.0 ~ 2.0  $\mu$  程度の微細な粒子を得る方法が提案されている。

しかしながら、カチオン性重合体や難水溶性有機アミン化物は、若干水に溶解するため、粒子が充分安定になるとは言えない。そのため、アニオン性の無機分散剤を充分にひきつけることができず、ゆえに粒度分布も充分狭いとは言えず、耐溶性にも若干問題がある。

そこで本発明の目的は、かかる懸濁重合によるトナーにおいてかかる欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

すなわち本発明は、負電荷性の新規なる静电荷捺現像用トナーの製造方法を提供するものである。

本発明は、粒度分布がせまい、適当な粒度をもつトナーの製造方法を提供するものであ

1

さらに本免明は、波動性が良く、両性のすぐれた静電荷発生用トナーの製造方法を提供するものである。

その特徴とするとところは、親水性非導電性シリカ微粉末と介成樹脂單體と混合開始剤とを含むするトナー材料を、親水性非導電性シリカ微粉末を含有し、前述單體とはほとんど相容しない分散媒中に分散させて懸濁混合する工程を行なうトナーの製造方法にある。

すなわち、親水性正荷電性シリカ微粉末は、单量体溶液中に分散させると容易に分散し、分散相中にかかる单量体溶液を懸濁しても、まったく分散相中には出てこない。そこで、かかる分散媒中に親水性負荷電性シリカ微粉末を分散させておくと、懸濁粒子表面の親水性正荷電性シリカ微粉末と、分散媒中の親水性負荷電性シリカ微粉末が静電気的引力により結合し、懸濁粒子表面に親水性負荷電性シリカ微粉末が強固に均一に被覆する。そのため懸濁粒子の合が助けられ、粒度分布のせまい

特質號59- 53856 (10)

い、微細な粒子が容易に得られる。

このようにして得られたトナーは流动性が良く、荷電が均一で、成形性も良好である。

半導体中に存在する純水性正荷電性シリカ微粉  
末は半導体 1.00 重量部に対して 5.0 部以下が好  
ましく、1.0~0.1 重量部がより好ましい。又、  
分散液中に存在する純水性負荷電性シリカ微粉  
末は、半導体 1.00 重量部に対して 1.0 重量部以下  
が好ましく、5~0.1 重量部がより好ましい。

本免焼に用いられるシリカ酸粉末は一般的な非  
導電性表面処理剤と極性化表面処理剤を用いるこ  
とができる。非導電性表面処理剤として、例え  
ば、一般式  $X = S + Y + n$  で表わされるものがあ  
る。ここで  $X$  はアルコキシ基またはクロル基、  
 $n = 1$  又は  $2$  又は  $3$ 。  $Y$  は 1 級 - 3 級アミノ基を  
有する炭化水素基、 $n = 3$  又は  $2$  又は  $1$ 。具体的  
には次のようなものがある。

疎水化表面処理剤として、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤などがあり、具体的には次のようなものがある。

## アーティストリストラン

$$\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

## ビニルトリクロルシラン

**CH<sub>2</sub>=CHS1C23**

## ピタルトリエトキシシラン

CH<sub>2</sub>-CR<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> / 3

卷之三十一

$$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 + (\text{OCH}_3)_3$$

## $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$$

## ヤ - グリシドキシプロビルトリメトキシシラン

$$\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2 \text{OC}_3\text{H}_6\text{S}(\text{OCH}_3)_3)$$

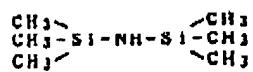
Journal of Management Education 30(5)

M&G Callan & O'Farrell

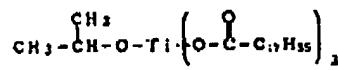
i=428a:

特開昭59- 53856 (11)

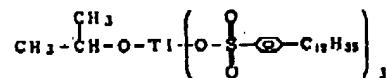
## ・・・キウメルジケラゲン



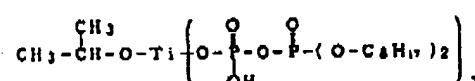
## イソプロピルリイソステアロイルテタキート



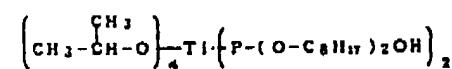
## イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート



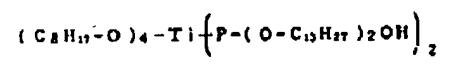
インプロビルトリス( ジオクチルバイロホスフュート )チロキート



テトラインプロビルビス(ジオクチルホスファイト)チタネット

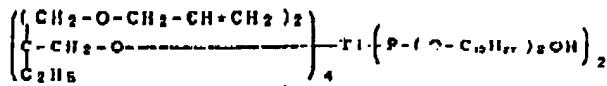


### テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネット

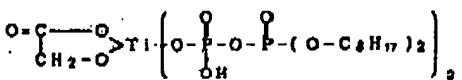


### チトラ( 2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル )

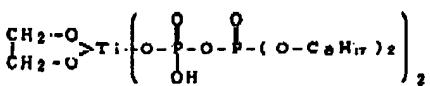
### ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタキート



ビス(ジオクチルバイロホスフュート)オキシアセテートチタキート



ビス( ジオクチルバイロホスフェート )エチレンチタキート



シリカ酸粉末の処理方法としては、一般的な方法が良い。例えばシリカ酸粉末を攪拌しておき、これに処理剤の粉砕を少しずつ加えて処理することができる。また、気相中で、シリカ酸粉末に処理剤もしくはその前駆を気化して吹きつけるなどの方法がある。

此等溶液は、此等電性表面處理剤を処理してから改めて酸水化表面處理剤を処理しても良いし、適當な割合で両表面處理剤を配合して同時に処理しても良い。また、既製の處理剤を用いても良い。

本発明に用いる親水性カーボン酸性シリカ微粉末としては、一般的なものが用いられるが、例えば、エアロジル#130、#200、#300、#380（日本エアロジル社）を用いることができる。

合成樹脂や化粧としては、このようなものが本埠に輸出出来る。

1996-03-20 10:00:00 1996-03-20 10:00:00  
1996-03-20 10:00:00 1996-03-20 10:00:00  
1996-03-20 10:00:00 1996-03-20 10:00:00

ノ、3、4-ジクロロステレン、p-エチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-ブローヘキシルスチレン、p-カーナクキルスチレン、p-カーノニルスチレン、p-カーデンルスチレン、p-カーデンルスチレン、2のステレンおよびその誘導体：エチレン、プロピレン、ブタレン、イソブチレンなどのエチレン不饱和モノカレフィン類；氯化ビニル、氯化ビニリデン、溴化ビニル、溴化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；丙烯ビニル、プロピオニ酸ビニル、ベンジル酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸イチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸カーブチル、メタクリル酸シラブチル、メタクリル酸カーネオカチル、メタクリル酸ドテンル、メタクリル酸カーネオ-エチルヘキシル、メタクリル酸アセトキル、メタクリル酸エトキル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミドモノカルボン酸、メタクリル酸アミドモノカルボン酸のモノカルボン酸、メタクリル酸アミドモノカルボン酸のカルボン酸、メタクリル酸アミドモノカルボン酸のカルボン酸のカルボン酸。

メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸カーボチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ローオクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキソルケトン、メチルイソブチルベニルケトンなどのビニルアトミン類；N-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルビロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリーン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などがある。

本発明では、カチオン性モノマーまたは難水溶性有機アミン化合物を同時に用いても良い。

カチオン性モノマーとしては、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルア

ミン、アセト酸等としてよい。

ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,5ヘキサングリコールジメタクリレート、オカベンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレンブリコールジメタクリレート、2,2'ビス(4-メタクリロキシジエチルフェニル)プロパン、2,2'ビス(4-アクリロキルジエチルフェニル)ジロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエチルアクリレート、ジプロムオオベンチルグリコールジメタクリレート、ツタラ酸アリル、1,2-ブ

クリレート、N-ヒニルカルバゾール、ビニルビリジン、2-ビニルイミダゾール、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、N-ローパーブロピジアクリルアミド等、その分子内に辛高聚子を含むモノマーがあげられる。

難水溶性有機アミン化合物としては、次のようなものが本発明に適用出来る。

ヘプチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ジブロピルアミン、ジイソブロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジドデシルアミン、トリエチルアミン、トリブロピルアミン、カーテトラデシルジメタクリレート、アニリン、メチルアニリン、トリベンジルアミン、ジフェニルアミン、下がある。

これらイオン性モノマーは、共重合することにより市販紙の一部となって、分量毎に存在するシリカとイオン的に結合し、分子を安定化せしめる。

重合時に、次のような架橋剤を存在させて

ロビレンジリコール、1,3-ブチレンジオールなど、一般的の架橋剤を適宜用いることができる。

これら架橋剤は、使用量が多いと定着性が劣ることとなる。また使用量が少ないとトナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性などの性質が悪くなり、熱ロール定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラーと前に付着し、次の紙に転写するというオフセット現象を防ぐことができにくくなる。故に、これら架橋剤の使用量は、モノマー組成に対して0.001～1.5重量%（より多くは0.1～1.0重量%）で使用するのが良い。

重合開始剤としてはいずれか適当な重合開始剤、例えばアシビタイソブチロニトリル(AIBN)、ベンツイルパーオキサイド、メチルエチルケトオキサイド、イソブロピルパーオキシカーボネート、キュオシハドロパーオキサイド、2,2'-オクタメチルジエチルエーテル、カーボンタリルパーオキサイド等を用意してモノマーの重合を行なわせることができる。一般的にはナフタ

の起重量の約 0.1~1.0% (より軽くは 0.5~0.8%) の開始剤で十分である。

本発明において、分散剤は、水に少量の油、アセタリ、アルコール、分散安定化剤を併用しても良い。

分散安定化剤としては、例えばポリビニルアルコール、セラチン、メチルセルロース、メチルハロプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、デンプン、ガムアルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、酸化バリウム、ベントナイト、重碳酸アルミニウム、重碳酸鉄、重碳酸チタニウム、重碳酸トリウム等が使用できる。

この安定化剤は連続剤中で重合性化合物を安定化する旨、軽くは重合性化合物に対して約 0.1~1.0% 量の範囲内で用いる。

又、前記複数分散剤の微細な分散のために、重合性化合物に対して 0.001~0.1 重量% の媒液内の界面活性剤を併用することもよい。これは上記

い。又、媒体の粘度を減じて粒子の合併を防ぐために、水にグリセリン、グリコールなどを添加することもよい。又、易燃性モノマーへの溶解度が少ないので HACN、KCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> などの溶剤を用いることも可能である。

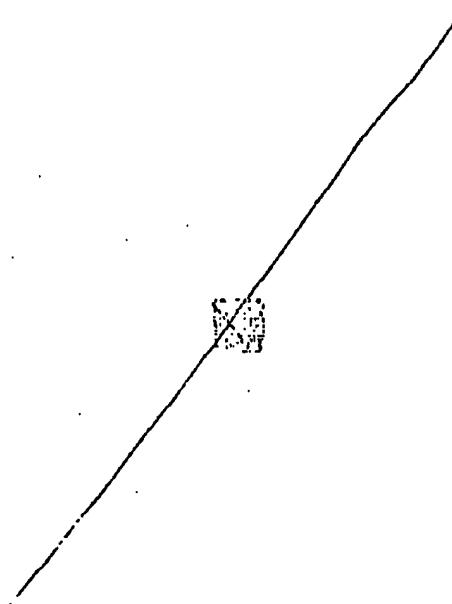
トナーに用いられる着色剤としては、一般に知られている染料類を用いることができる。さらにカーボンブラック、磁性体も用いることができる。特に磁性体としてはマグネティトが好ましく、表面処理したものも良い。

態査方法は、重合開始剤、モノマー、及び添加剤を均一に溶解、又は、分散せしめた甲基セルロース、重合安定剤を含むする水相すなわち連続相中に通常の搅拌機又はホモミキサー、ホモジナイザ等により分散せしめる。軽くは重合性化合物が、成形のトナー粒子のサイズ、一般に 30 μ 以下の大きさを有する様に搅拌速度、時間を調節し、その後は分散安定剤の作用によりほくその粒子が作られるは、搅拌を粒子の沈降が防止される程度に止なればよい。重合温度は 50 ℃ 以上、一般的に

分散安定化剤の消費の作用を發揮するためのものであり、その具体例としては、トチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラチル亜鉛ナトリウム、ベンタデシル亜鉛ナトリウム、オクタル硫酸ナトリウム、アリルーアルキルーポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、テウリン酸ナトリウム、カブリン酸ナトリウム、カブリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3-ジスルホノメチルエニル甘草-4,4-ジアゾーヒスアミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼニアゾジメチルトリフェニルメタノ-4,4-ジアゾーヒス-8-アントル-ジスルホン酸ナトリウム、その他の半導体を挙げることができる。

又、点に易燃性のモノマーは水中で乳化作用を同時に起こし、できた懸濁重合物を小さな乳化小粒子で汚すので点燃性の重合禁止剤、例えば含銀塩を加えて点燃での乳化作用を防ぐこともよ

は 70~90 ℃ の温度に設定して重合を行なう。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、乾燥、チカルテーション、培養等の如き適当な方法により回収し、乾燥する。



## (実施例1)

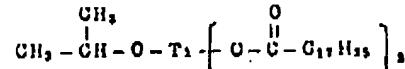
ステレン	200g
疎水性正電性シリカ微粉末	2g
アソビスイソブチロニトリル	4g
LiChrom Blue KL	10g

## (京洋インキ社製)

をTKホモミキサー(特殊工具(作)剤)の如き高剪断力混合装置を備えた容器の中でお10分間一様に混合した。疎水性正電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



と



で処理して得られたものである。その間、温度は約55℃に昇温した。この時間で上記剤はステレンモノマー中に均一に分散した。

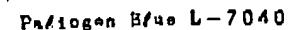
2gのアエロジル+300(日本アエロジル社製)微粉末を600gの水に上記TKホモミキサーで分散し、70℃に保つた系に、TKホモミキサーの

混拌下に上記スラリーを投入し、4000 rpmで30分間混拌した。そのうちこの反応混合系をパドル式攪拌器で攪拌し、混合を完結させた。水洗、脱水乾燥し、個数平均径10.2μ、個数分布で6.35μ以下21%、体積分布で、20.2μ以上5% (コールターカウンター、100μアーバーティー使用)を得た。

このトナーを200/300の鉄粉キャリアと10%で混合、プロウオフ法で、トリガを測定した結果、-5.6μc/gを得た。さらに、このトナーを二成分現像剤とし、NP-5000で現像したところ良好な画像を得ることができた。

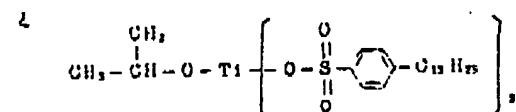
## (実施例2)

ステレン	200g
疎水性正電性シリカ微粉末	1g
2-2'アソビス(2,4-ジメチルアセトニトリル)	4g



## (BASF社製)

を実施例1と同様の操作で懸濁液とした。疎水性正電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理して得られたものである。又、疎水性負電性シリカ微粉末には、アエロジル+200(日本アエロジル社製)を用いた。水洗、脱水乾燥した結果、個数平均径9.5μ、個数分布で6.35μ以下19%、体積分布で20.2μ以上3% (コールターカウンター、100μアーバーティー使用)を得た。このトナーを200/300鉄粉キャリアと10%で混合プロウオフ法によりトリガを測定した結果-6.2μc/gを得た。さらにこのトナーを二成分現像剤とし、NP-5000で現像したところ良好な画像を得ることができた。

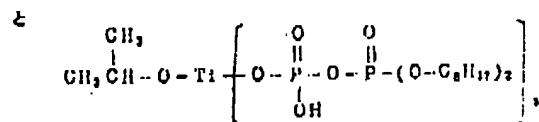
## (実施例3)

ステレン	150g
疎水性正電性シリカ微粉末	2g
ルーブルメタクリレート	20g
酢酸化-1-ブタノン	3g

## BL-270(チタン工芸製) 100g

を実施例1と同様の操作で懸濁液とした。

疎水性正電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理したものであり、分散液中に含有させた疎水性負電性シリカ微粉末はアエロジル+200(日本アエロジル社製)である。水洗、脱水乾燥した結果、個数平均径8.9μ、個数分布で6.35μ以下21%、体積分布で20.2μ以上2% (コールターカウンター、アーバーティー100μ使用)を得た。

このトナーを200/300鉄粉キャリアと10%で混合プロウオフ法で測定した結果-5.5μc/gを得た。さらにこのトナーをHT-200Jによって現像したところ、良好な画像を得ることができた。